



TITLE:

III-1.融解現象と有効対ポテンシアル(『液体金属の構造と物性』,物性研短期研究会報告)

AUTHOR(S):

樋渡, 保秋

CITATION:

樋渡, 保秋. III-1.融解現象と有効対ポテンシアル(『液体金属の構造と物性』,物性研短期研究会報告). 物性研究 1971, 16(5): 671-679

ISSUE DATE:

1971-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88328>

RIGHT:

- E. P. Bandy, Phys. Rev. 115 (1959), 274
 N. Kawai and Y. Inokuti, Japanese J. Appl. Phys. 7 (1968), 989.
 15) H. Matsuda, Prog. Theor. Phys. 42 (1969), 140.
 16) T. Yoshida and H. Okamoto, Prog. Theor. Phys. 45 (1971), 663.
 17) R. Sternheimer, Phys. Rev. 78 (1950), 235.

Ⅲ - 1. 融解現象と有効対ポテンシャル

金沢大. 理 樋 渡 保 秋

次のような対ポテンシャルをもつ三次元の古典的系を考える。

$$U = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \quad (1)$$

$$\phi(r) = C/r^n - \alpha r^3 \exp(-\gamma r) \quad (2)$$

ここで r_{ij} は粒子 $i - j$ 間の距離であって、 C , α , γ , $n (> 3)$ は正の定数である。系の熱力学的極限をとった後で $r \rightarrow 0$ にした場合の Helmholtz free energy は正確に求められている。この系がもつ一般的性質に関しては以下の文献を参照していただくことにして、ここでは、つい最近 Hoover 達によって行なわれた $\alpha = 0$ についての計算機実験に再び詳しく解析を行ったので、それを報告する。

H. Matsuda : Prog. Theor. Phys 42 (1969). 140

松田 : 物性研究 15 (1970), 21

: 「液体金属の構造と物性」日本金属学会 (1971)

樋渡 : 物性研究 15 (1970), 11

: 物理学会分科会予稿集 (1971)

さて, Hoover 達の計算機実験の結果を用いると, $n = 12, 9, 6, 4$ のいずれについても, 近似的に図 1 に示すような $p_0(n)(v^*)$ を得ることが出来る。これをもとにして, $dp_0(n)/d\rho^*$ を ρ^* の関数として描くことが出来る。この概略を図 2 に示す。図中に示されている直線は勾配 $2Ac$ でこれより小さい勾配に相当する A (従って高温) に対しては gas-liquid 相転移は存在しない。一方温度が十分低いときも液相はやはり存在しなくなることが分る。このように我々のモデルは有限温度の三重点をもつ。表 1 は Hoover 等の計算機実験の結果及びその解析から得られた結果の内以下の解析に必要なものを示す。尚 $n = 4.8$ については内挿法によって求めた。

不活性ガス, アルカリ金属の n の値の求め方は, 融解線に沿っての温度 (T) 一体積 (v_s) の関係から求められるが, このもようを図 3, 4 に示す。アルカリ金属については融解体積 (v_s) の替りに室温でのそれを用いているし, Labr & Eversole のデータはバラつきが大きいようである。最近の Crawford & Daniels のデータはバラツキが小さくて直線性もよい。しかし, ここではとりあえず不活性ガスについては $n = 12$, アルカリ金属については $n = 4.8$ として解析した。

これらの値と三重点での温度, 体積 (固相), の実測値を用いて, これらの物質の色々な熱力学的量を求めることができる。結果を実測値と共に表 2, 3 図 5, 6 に示す。図 5, 6 中に示されている直線は, このモデルから計算された融解曲線で, 不活性ガス族については

$$y = 0.02075 - 0.575x$$

アルカリ金属については

$$y = 0.00602 - 0.05575x$$

である。完全な一致とまではいえないが、勾配, (x, y) プロット共に n の値に依存し, 特にアルカリ金属の場合のように n の値が小さい場合は n の選び方に非常に sensitive であることから見れば, よい一致であるといえよう。尚傾向としては不活性ガスは $n \geq 12$, アルカリ金属は $n \leq 4.8$ とした方が一致はよいようである。このことは Crawford & Daniels の実験データと両立するものであるが, 詳しい解析は今後の問題とする。

表 3 の熱力学的諸量の値は実験値とよい一致をしている。ただし, これらのあるもの $(C_p - C_v)$ は表 1 の値のとり方又 n の値の選び方に強く依存するもので, 更に検討する必要がある。ともあれ, このモデルでは liquid range の大きさは全く n の値にのみよっていること (従って attractive force の大きさに直接には関係しない)。又 soft なポテンシャルがより imcompressible であり得るという結果は, 一見矛盾したように見えるが, 表 2, 3 から三重点近くではアルカリ金属の方が不活性ガスよりも, より大きな repulsion を受けているという事によって一応説明される。

Appendix

Melting Formula;

$$p_m = (k T_m) (k T_m / C)^{3/n} \overline{p_A}$$

$$\text{但し } \overline{p_A} = \overline{p_0} - A / (v_-^* v_+^*) + O(A^2), A = 4\pi\alpha C^{-3/n} (k T_m)^{-1+3/n}$$

$$v_i = (C / k T_m)^{3/n} v_i^* \quad (i = s, \ell)$$

$$\text{但し } v_s^* = v_-^* - A a, v_\ell^* = v_+^* + A b$$

Definition of x and y ;

$$x \equiv T_m^{-1+3/n} (\alpha(b) / \alpha(a)) (c(b) / c(a))^{-3/n}$$

$$y \equiv (p_m / T_m^{1+3/n}) (c(b) / c(a))^{3/n}$$

$$\text{但し } c(b) / c(a) = (v_i(b) / v_i(a))^{n/3} (T_i(b) / T_i(a))$$

$$\alpha(b) / \alpha(a) = (v_i(b) / v_i(a)) (T_i(b) / T_i(a)) \quad (i = c, t)$$

Thermodynamical Quantity;

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{v}{kT} \left(\frac{\partial p_A}{\partial \rho^*} \right)^{-1}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p_A}{\partial \rho^*} \right)^{-1} \left[\left(1 + \frac{3}{n} \right) p_0^{(n)} v^* - \frac{3}{n} \frac{\partial p_0^{(n)}}{\partial \rho^*} \right]$$

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk + \left(\frac{3}{n} \right) Nk \left[\left(1 + \frac{3}{n} \right) p_0^{(n)} v^* - \frac{3}{n} \frac{\partial p_0^{(n)}}{\partial \rho^*} \right]$$

$$C_p - C_v = TV \alpha_p^2 / \chi_T = Nk \left[\left(1 + \frac{3}{n} \right) p_0^{(n)} v^* - \frac{3}{n} \frac{\partial p_0^{(n)}}{\partial \rho^*} \right]^2 \left(\frac{\partial p_A}{\partial \rho^*} \right)^{-1}$$

$$U = \sqrt{\chi_s^{-1} \frac{v}{M}} = \sqrt{\left(1 + \frac{C_p - C_v}{C_v} \right) \left(\frac{\partial p_A}{\partial \rho^*} \right) \left(\frac{NkT}{M} \right)}$$

但し $\rho^* = 1/v^*$, $p_A(v^*) = p_0^{(n)}(v^*) - A/v^{*2}$,

M; atomic weights

Definition of σ, ϵ

$$E_a = \alpha / \sigma^3 = E_r = C / \sigma^n = \epsilon \quad \text{よ} \quad \eta$$

$$\sigma = (C/\alpha)^{\frac{1}{n-3}}, \quad \epsilon = \alpha (C/\alpha)^{-\frac{3}{n-3}}$$

表 1

	n = 12	n = 4.8
A _t	16.4	18.5
A _c	6.05	9.5
a (b)	5×10^{-4}	1.5×10^{-4}
v ₋ [*]	0.838	0.259
v ₊ [*]	0.870	0.260
\bar{p}_0	2256	275
(dp ₀ [*] /dρ [*])	70	180

表 2

	$\sigma (\text{\AA})^{\circ *})$	$\epsilon (\text{erg})^{**})$
Argon	2.76	3.56×10^{-14}
Sodium	4.23	15.4×10^{-14}

$$*) \quad \sigma = \left(\frac{C}{\alpha} \right)^{\frac{1}{n-3}}$$

$$**) \quad \epsilon = \alpha \left(\frac{C}{\alpha} \right)^{-\frac{3}{n-3}}$$

表 3 三重点近くの液相での熱力学的諸量

	$v_t (cm^3/mol)$	$T_c (^\circ K)$	$v_c (cm^3/mol)$	$P_c (k \rightarrow atm)$	$\chi_T (cm^2/dyn)$	$\alpha_p (deg^{-1})$
(*) Argon	理論値	320	85.4	0.15	1.3×10^{-10}	2.6×10^{-3}
	実測値	151	75.2	0.05	2.0×10^{-10}	
(**) Sodium	理論値	2200	90.5	0.59	2×10^{-11}	3×10^{-4}
	実測値	2800 ***)			1.9×10^{-11}	2.0×10^{-4}

C_v / Nk	$(C_p - C_v) / Nk$	$U (m/sec)$
3.0	1.5	900
2.3	2.7	874
3	0.4	2000
3.4	0.4	2500

*) $T_t = 84^\circ K$, $v_{ts} = 24.7 cm^3/mol$ **) $T_t = 371^\circ K$, $v_{ts} = 24.2^\circ K cm^3/mol$

***) estimated value

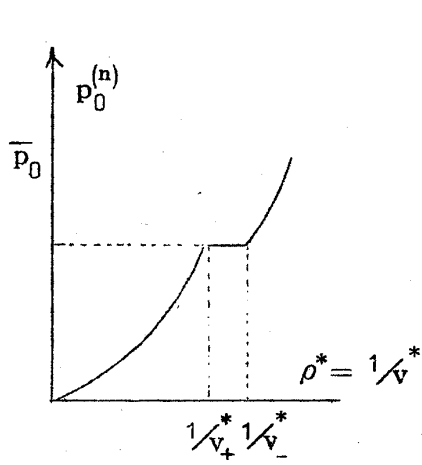


図 1

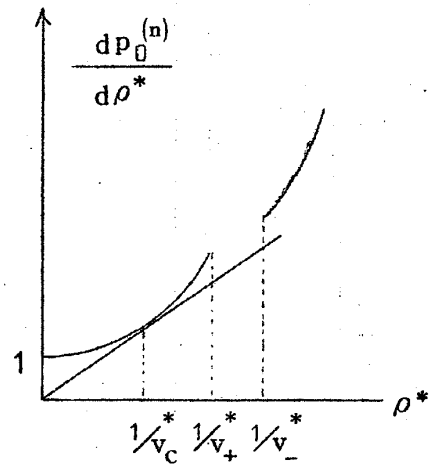


図 2.

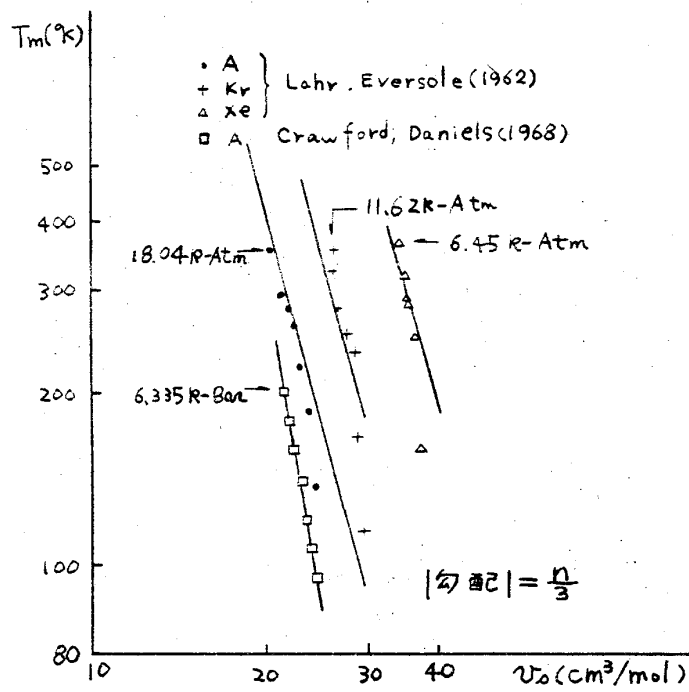


図 3.

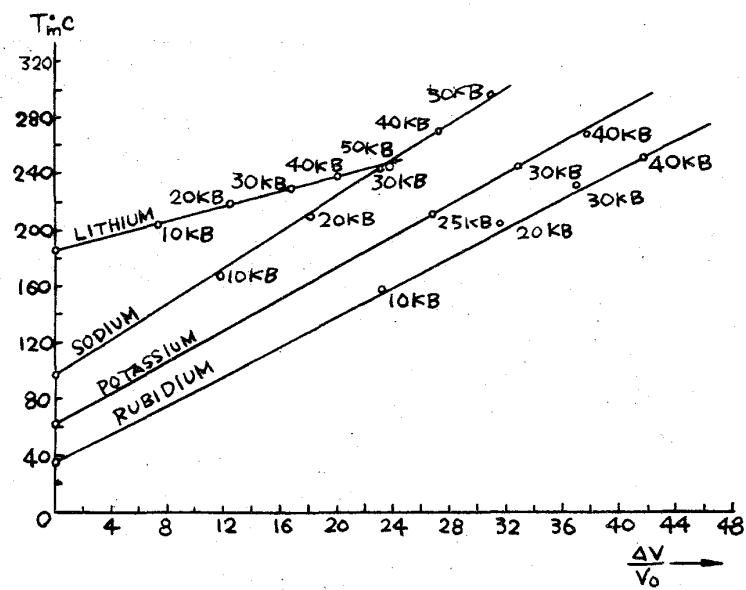


図 4. $\frac{n}{3} = \text{勾配} / [T_0 (^{\circ}\text{C}) + 273]$
 $= 4.95 (\text{Na}), 4.83 (\text{K}), 4.86 (\text{Rb})$

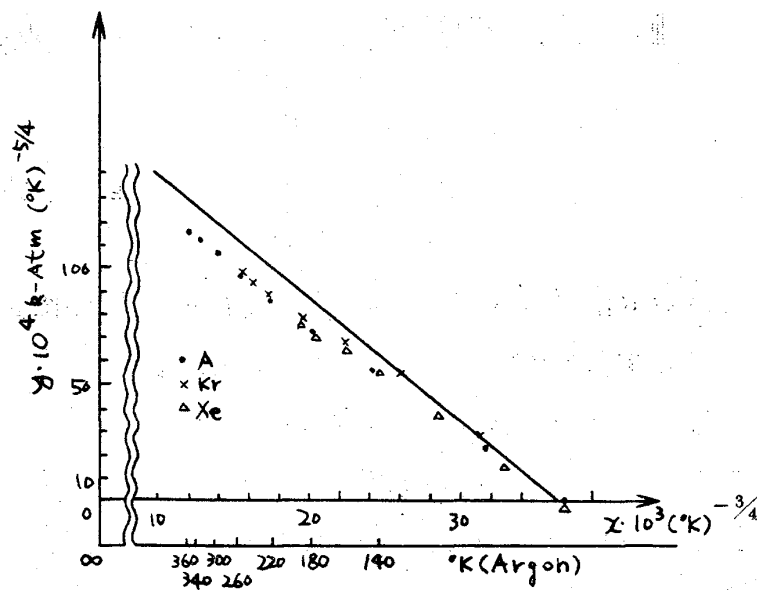


図 5.

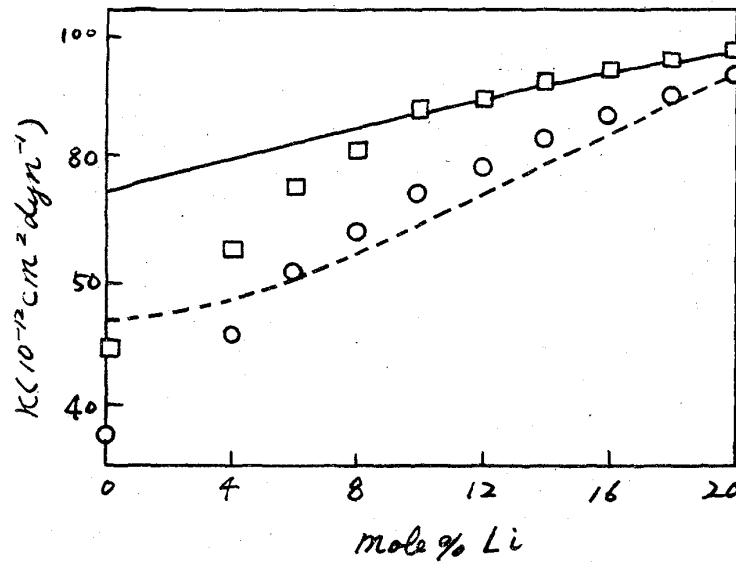


図 6.

Ⅲ - 2. 高圧下における融点降下現象

九 大 理 吉 田 健

アルカリ金属の Rb ¹⁾ や Cs ²⁾ などを実験的に見つかっている、高圧下での融点降下現象に対する一つの考え方を述べる。加圧につれて、電子遷移など電子的構造上の変化が起って、それが融解や固体間の相転移に関係してくるはずであるが、ここでは、かなりの物質でみられるこの現象³⁾ が、熱力学的あるいは統計力学的にみてどういうことで起るのかという観点で、しかも静的な範囲内で考える。

自由エネルギー、内部エネルギー、エントロピーを f , u , S (固体には「s」、液体には「ℓ」の添字をつける) で表わし、 f の差

$$f_{\ell}(v, T) - f_s(v, T) = U_{\ell}(v, T) - U_s(v, T) - T \{ S_{\ell}(v, T) - S_s(v, T) \}$$